УДК 678.744-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ДИФЕНИЛАКРИЛАМИДА С 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛОМ

В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, О.В. Ротарь

Томский политехнический университет
E-mail: alex@chtd.tpu.ru

Изучена радикальная и катионная сополимеризация N-дифенилакриламида с 9-винилкарбазолом, определены константы сополимеризации сомономеров и измерены фоточувствительные характеристики сополимеров. Активности мономеров в радикальной и катионной сополимеризации противоположны: в радикальной активнее N-дифенилакриламид, а в катионной – 9-винилкарбазол, что хорошо объясняется электронным строением мономеров.

Полимеры, получаемые на основе мономеров азотзамещенных акриламидов обладают рядом ценных физических и химических свойств. К указанным полимерам относится поли-N-дифенилакриламид (ПДФА), получаемый полимеризацией N-дифенилакриламида (ДФА). ПДФА обладает фоточувствительностью [1]. В литературе немного сведений о гомо(со)полимеризации ДФА. Так, О.М. Шепель [2] исследовал радикальную полимеризацию ДФА с динитрилом азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора и сополимеризацию его со стиролом. Впервые им определены константы скорости полимеризации, энергия активации и энтальпия радикальной полимеризации ДФА. При полимеризации ДФА в растворе проявляется эффект автоускорения.

Данная работа посвящена радикальной и катионной сополимеризации ДФА с 9-винилкарбазолом (ВК) в толуоле, сведения о которой в литературе отсутствуют. Мономер ДФА получали по методике [1], а ВК по [3]. Толуол марки "чда" ГОСТ 5789–78 кипятили, перегоняли и хранили над натрием. Перед каждым опытом толуол перегоняли над алюмогидридом лития, собирая фракцию с $T_{кип}$ 110,2...110,6 °С. Инициатор радикальной сополимеризации – ДАК, очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Инициатор катионной сополимеризации – диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) производства Томского нефтехимического завода, растворяли в сухом растворителе и определяли концентрацию полученного раствора комплексонометрическим титрованием с дитизоном [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в толуоле, радикальную при 80 °С, а катионную – при 20 °С, в инертной атмосфере, при общей концентрации мономеров в смеси 0,26 моль/л. Состав сополимеров определяли, измеряя интенсивность поглощения карбазолильных звеньев при λ=344 нм в хлороформе (E=3223 л/(моль·м), ошибка ±2 % [5]).

Полученные сополимеры хорошо растворяются в толуоле, хлороформе, дихлорэтане, но не растворяются в спиртах, гексане, воде. Для доказательства образования сополимеров ДФА с ВК использовали метод турбидиметрического титрования их растворов [6] и ИК-спектроскопию.

На рис. 1 показана диаграмма составов сополимеров ДФА с ВК.

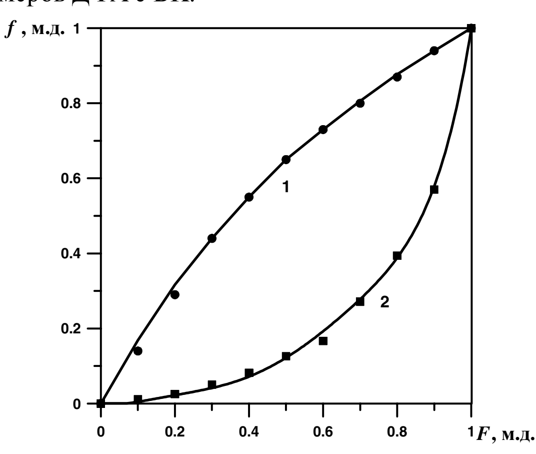


Рис. 1. *Диаграмма составов сополимеров ДФА с ВК, полученных: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризацией*

Для оценки относительной активности мономеров в сополимеризации нами были рассчитаны константы сополимеризации r_1 (ДФА) и r_2 (ВК). Так, для их определения использованы графические методы: Келена и Тюдеши, Файнемана и Росса и других [7]. В качестве примера определения r_1 и r_2 на рис. 2 представлена зависимость η от ξ (параметры уравнения Келена и Тюдеши) для системы ДФА–ВК.

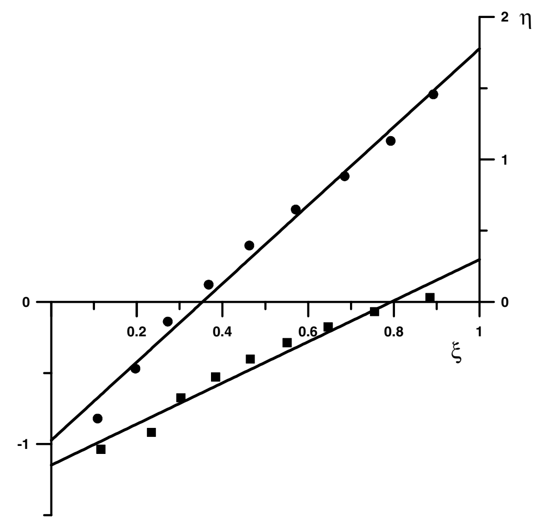


Рис. 2. *Зависимость параметров уравнения Келена и Тюдеши для сополимеров ДФА с ВК, полученных: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризацией*

Из рис. 2 следует, что сополимеризация подчиняется двухпараметрической неосложненной модели, так как зависимость η от ξ имеет линейный характер с коэффициентом корреляции, близким к единице. В табл. 1 приведены константы сополимеризации для системы ДФА–ВК, рассчитанные разными методами [7].

Из табл. 1 видно, что r_1 и r_2 для радикальной и катионной сополимеризации соответственно, рассчитанные разными методами, близки по значениям.

Таблица 1. *Константы сополимеризации r_1 (ДФА) и r_2 (ВК)*

Метод расчета	Константы сополимеризации		Коэффициенты корреляции	Дисперсия
	r_1	r_2		
Радикальная сополимеризация				
Келена и Тюдеши	1,8±0,1	0,60±0,09	0,994	$8{,}3\cdot10^{-2}$
Файнемана и Росса, левый	1,73±0,05	0,58±0,09	0,999	$9{,}6\cdot10^{-2}$
Файнемана и Росса, правый	2,0±0,3	0,70±0,06	0,995	$2{,}8\cdot10^{-1}$
Езрелиева, Брохиной и Роскина	1,8±0,1	0,63±0,08	0,999	$1{,}6\cdot10^{-1}$
Катионная сополимеризация				
Келена и Тюдеши	0,3±0,1	9,1±0,7	0,983	$5{,}4\cdot10^{-1}$
Файнемана и Росса, левый	0,4±0,2	9,7±0,5	0,998	$1{,}7\cdot10^{-1}$
Файнемана и Росса, правый	0,19±0,05	8±1	0,947	1,2
Езрелиева, Брохиной и Роскина	0,3±0,1	9,2±0,8	0,989	$4{,}6\cdot10^{-1}$

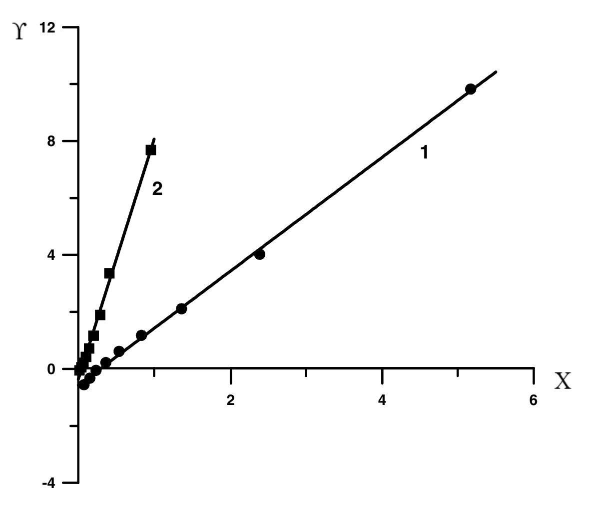
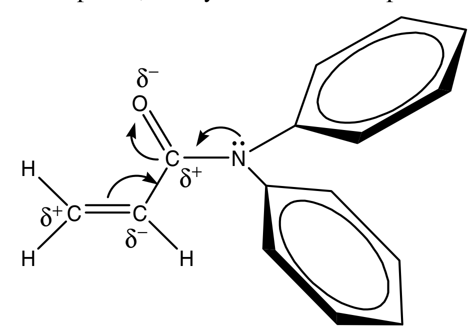


Рис. 3. *Зависимость* $\Upsilon=\frac{F}{1-F}\cdot\left(g-\frac{1-f}{f}\right)$ от $X=\frac{F^2\cdot(1-f)}{f\cdot(1-F)^2}$ *для: 1) радикальной и 2) катионной сополимеризации ДФА и ВК*

Дополнительным доказательством неосложненного характера изучаемой сополимеризации ДФА с ВК может служить зависимость $\Upsilon=\frac{F}{1-F}\cdot\left(g-\frac{1-f}{f}\right)$ от $X=\frac{F^2\cdot(1-f)}{f\cdot(1-F)^2}$ [8] представленная на рис. 3 (где g – отношение молекулярных масс мономеров, а f и F – составы сополимеров и мономеров в исходной смеси соответственно). Из рис. 3 видно, что хорошо соблюдается линейная зависимость указанных величин с высокими коэффициентами корреляции, также близкими к единице (0,999 для радикальной и 0,997 для катионной сополимеризации соответственно).

Возвращаясь к значениям констант сополимеризации (табл. 1) следует заметить, что для радикальной полимеризации r_1>1, а r_2<1. Это свидетельствует о том, что ДФА в радикальной сополимеризации является более активным мономером, чем ВК. Повышенная относительная активность ДФА в указанной реакции обусловлена его строением



Поскольку ДФА имеет электроноакцепторный заместитель у винильной группы, его активность в катионной сополимеризации крайне низка (r_1<<1). К тому же, как показано ранее [9], ВК, образуя под действием электрофильных частиц достаточно стабильный карбкатион, чрезвычайно активен именно в катионной полимеризации (r_2>>1).

Химические сдвиги ^{1}H в ЯМР спектрах винильных соединений имеют большое значение для понимания влияния структуры мономеров на их параметры в радикальной полимеризации [10, 11]. Химические сдвиги ^{1}H в ЯМР спектрах ДФА и ВК приведены в работах [12] и [13]. Так, сигнал винильного протона в ВК лежит в сравнительно высоких полях. Сравнение химического сдвига *транс*-протона ДФА ($^1H_\alpha$) с химическим сдвигом *транс*-протона ВК показывает следующий ряд уменьшения степени экранирования: 4,94 м.д. (ВК), 5,44 м.д. (ДФА).

В работе [12] показано, что чем больше экранирован протон $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах олефинов, тем выше реакционная способность мономера и тем меньше, следовательно, реакционная способность его радикала.

О повышенной реакционной способности в радикальной сополимеризации ДФА по сравнению с ВК свидетельствуют величины энергии активации полимеризации (86 кДж/моль, [2]) и энтальпии полимеризации (70 кДж/моль [2]). Для ВК эти параметры реакционной способности соответственно равны 92 и 63,8 кДж/моль [3].

Согласно теории радикальной полимеризации [10], чем более реакционно-способным является мономер, тем выше величина энергии активации. Это вызвано тем, что введение, например карбазолильного заместителя в молекулу этилена, вызывающего эффект сопряжения, в большей степени снижает активность радикала, чем повышает реакционную способность его мономера.

В работе [12] установлена связь величин $\lg\frac{1}{r_1}$ и $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах п замещенных стиролов в их радикальной сополимеризации со стиролом. В развитие подхода к оценке параметров реакционной способности винилъных соединений в гомо(со)полимеризации по химическим сдвигам, нами проведен поиск корреляции между химическими сдвигами ряда мономеров ($^1H_\alpha$) и величинами $\lg\frac{1}{r_1}$, полученными при радикальной сополимеризации этих мономеров с ВК. Константы сополимеризации сомономеров приведены в [13].

На рис. 4 представлена зависимость $\lg\frac{1}{r_1}$ от $^1H_\alpha$. Уравнение регрессии имеет вид $\lg\frac{1}{r_1}=0,97\cdot{}^1H_\alpha-4,78$, с коэффициентом корреляции 0,87.

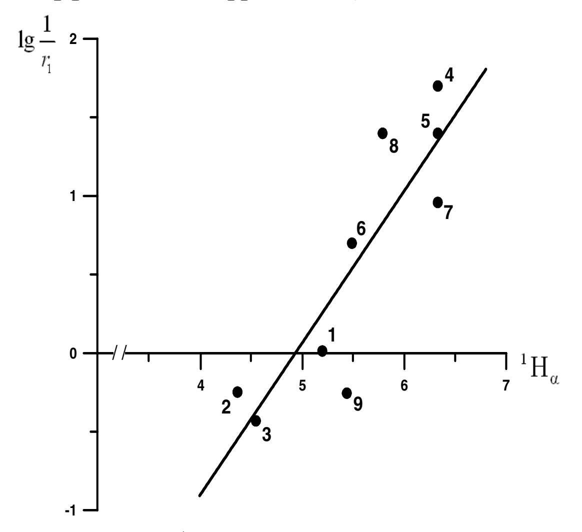


Рис. 4. *Связь* $\lg\frac{1}{r_1}$ *с химическими сдвигами* $^1H_\alpha$ *алкенов: 1) 2-метил-5-винилпиридин; 2) винилпирролидон; 3) винилацетат; 4) бутилметакрилат; 5) этилметакрилат; 6) метилметакрилат; 7) метилакрилат; 8) акрилонитрил; 9) ДФА*

Видно, что разброс значений $\lg\frac{1}{r_1}$ относительно прямой довольно значительный, о чем свидетельствует невысокое значение коэффициента корреляции. Наблюдается снижение r_1 при уменьшении степени экранирования протонов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов.

Стимулом для изучения сополимеризации ДФА с ВК послужила также возможность получения полимерных материалов, обладающих фоточувствительными свойствами, которые измеряли по методике [14]. В табл. 2 приведены значения потенциалов зарядки пленок сополимеров и время полуспада заряда ($\tau_{1/2}$) на свету в сравнении с таковой для поли-9-винилкарбазола.

Все сополимеры были сенсибилизированы 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ) и имели время полуспада потенциала зарядки в темноте более 180 с. Из данных таблицы следует, что введение звеньев ДФА в структуру сополимеров существенно снижает фоточувствительные свойства последних, вероятно в следствие нарушения эффекта сопряжения карбазолильных звеньев.

Таблица 2. *Фоточувствительные свойства сополимеров ДФА с ВК*

Исходное соотношение ДФА и ВК	Потенциал зарядки, В	Время полуспада потенциала зарядки на свету $\tau_{1/2}$, с
Радикальная сополимеризация		
1 : 9	200...600	20
3 : 7	200...590	44
5 : 5	200...600	28
Катионная сополимеризация		
3 : 7	200...500	3,2
5 : 5	200...500	8,5
Поли-9-винилкарбазол		
–	300...500	1,7

Проведенные исследования позволяют заключить, что относительные активности ДФА и ВК в радикальной и катионной сополимеризации противоположны: в радикальной сополимеризации наибольшую активность проявляет ДФА, а в катионной – ВК, что обуловлено действием эффектов сопряжения и стерического экранирования на реакционную способность радикалов и карбкатионов ДФА и ВК.

Найденная корреляционная зависимость констант сополимеризации ВК от химических сдвигов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов позволяет определять значение $\frac{1}{r_1}$ ВК в тех случаях, когда сополимеризация ВК с другими мономерами не изучена. Наблюдается снижение r_1 при уменьшении степени экранирования протонов $^1H_\alpha$ в ЯМР спектрах алкенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1051063 СССР. МКИ С07С 103/56. N-акрилоилдифениламин как продукт для синтеза фоточувствительных материалов / Е.Е. Сироткина, Р.М. Коган, Г.Ф. Галкина; заявл. 25.12.81, опубл. в Б.И. 1983. – № 40. – С. 91.
2. Шепель О.М. Радикальная полимеризация N-дифенилакриламида. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа: ИХ БНЦ УО АН СССР, 1988. – 18 с.
3. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.
4. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 323 с.
5. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В. и др. К вопросу о механизме сополимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. 23Б. – № 1. – С. 16–19.
6. Шатенштейн А.К. Практическое руководство по определению молекулярных масс и молекулярно-весового распределения полимеров. – М.-Л.: Химия, 1984. – 188 с.
7. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.

8. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. – Л.: Химия, 1988. – 248 с.
9. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ляпков А.А., Сычев О.Ф. Реакционная способность винилкарбазола в катионной сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31А. – № 7. – С. 555–558.
10. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – Л.: Наука, 1966. – 300 с.
11. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной гомо(со)полимеризации // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 113–123.
12. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Филимонов В.Д. Связь между химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C виниловых мономеров с некоторыми параметрами реакционности в радикальной полимеризации и сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т. 24А. – № 9. – С. 1968–1982.
13. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. – Новосибирск: Наука, 1995. – 534 с.
14. Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. – М.: Наука, 1970. – 375 с.